

BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

② Offenlegungsschrift
⑪ DE 31 07 950 A 1

⑤ Int. Cl. 3:
C 13 K 1/02

⑳ Aktenzeichen: P 31 07 950.4
㉑ Anmeldetag: 2. 3. 81
㉒ Offenlegungstag: 16. 9. 82

DE 31 07 950 A 1

Anmelder:

Parcolysis Verfahrenstechnik GmbH, 8000 München, DE

⑥ Zusatz in: P 31 48 508.1

㉓ Erfinder:

Eickemeyer, Rudolf, Dipl.-Ing., 8000 München, DE

31. 1982

Arbeitskreis

»Verfahren und Vorrichtung zur Verzuckerung von Cellulosematerialien, wie Holz und Holzabfällen, sowie einjährigen Pflanzen, wie Stroh etc. durch Hydrolyse mit verdünnten Säuren und erhöhten Temperaturen und Drucken, sowie Auswaschung des jeweils gebildeten Zuckers unter wesentlich milderer Temperatur- und Druckbedingungen zur Gewinnung von Zuckerlösungen, die der Vergärung zu Alkohol als Treibstoff zugeführt werden, ggf. unter Gewinnung von Nebenprodukten«

Verfahren zur Verzuckerung von Cellulose-Material wie Holz und Holzabfällen sowie Verfahren zur Vorhydrolyse einjähriger Pflanzen wie Stroh, Bagasse, Bambus etc. sowie zur Cellulosehydrolyse dieser einjährigen Pflanzen sowie Auswaschung der gewonnenen Zuckerlösungen außerhalb des Perkolators mittels einer Schubzentrifuge, worauf zunächst die in der Zuckerlösung enthaltenen Hexosen mittels *saccharomyces cerevisiae* in einer kontinuierlichen Gärapparatur zu Alkohol vergoren werden unter Rückführung der von der vergorenen Maische abgetrennten Hefesuspension in den Gärautomat, Abdestillation des Alkohols in einer ersten kontinuierlichen Maischekolonnen, Rückführung der Pentosen-haltigen Schlempe hieraus in eine kontinuierliche Gärapparatur zur Vergärung der Pentosen mittels einer Spezialpilze unter Rückführung der von der vergorenen Maische abgetrennten Spezialpilze in den Gärautomat, Abdestillation des gewonnenen Alkohols in einer zweiten kontinuierlichen Maischekolonnen, wobei der vorkonzentrierte Alkoholdampf aus den beiden Maischekolonnen in einer Rektifizierkolonne zu 96 vol-%igem Alkohol aufkonzentriert wird. Außerdem wird Schutz begehrt für eine Vorrichtung zur Entleerung des Perkolators von dem anfallenden Ligninrückstand mittels eines Zyklons, wobei der im Zyklon anfallende Spannungsdampf oben aus dem Zyklon abgezogen und zur Anwärkung des im Folgeprozeß benötigten Washwassers in einem nachgeschalteten Gefäß kondensiert wird. (31 07 950)

EPO COPY

00.03.81 13107950

11.81

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Verzuckerung von Cellulosematerial wie Holz und Holzabfällen durch Hydrolyse mit verdünnter Säure unter erhöhten Temperaturen und Drucken, sowie Auswaschung des jeweils gebildeten Zuckers, dadurch gekennzeichnet, daß eine Vorhydrolyse zum Abbau der Hemicellulose durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf Temperaturen von 140-170°C, vorzugsweise 150-160°C und anschließend Auswaschung des gebildeten Zuckers mit mehreren relativ kalten Schüben von 100°C mit abnehmender Zuckerkonzentration und schließlich mit Wasser erfolgt, sowie anschließend eine Celloligninhydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure bei Temperaturen von 180-250°C, vorzugsweise 200°C und Auswaschung des dabei gebildeten Zuckers mit mehreren relativ kalten Schüben (ca. 100°C) abnehmender Zuckerkonzentration und schließlich mit Wasser erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß vor Aufheizen des Perkolators auf die Reaktionstemperatur bei der Vorhydrolyse bzw. Celloligninhydrolyse ein Schub verdünnter Säure solcher Konzentration zur Berücksichtigung der dem Material anhaftenden Feuchtigkeit bis zur Materialüberschichtung durch den unteren Filter zugeführt wird, daß sich nach Ablauf des Überschusses und Aufheizen auf die jeweilige Reaktionstemperatur eine Säurekonzentration im Material von 0,2-0,5%iger, vorzugsweise 0,25%iger Schwefelsäure ergibt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und ggf. 2, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Celloligninhydrolyse bei 180-250°C und Auswaschung des dabei gebildeten Zuckers mit mehreren relativ kalten Schüben (ca. 100°C) abnehmender Zuckerkonzentration und schließlich mit Wasser eine erneute Hydrolyse des restlichen Cellulosematerials bei Temperaturen von 200-250°C, vorzugsweise 220°C, und Auswaschung des dabei gebildeten Zuckers in analoger Weise erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 od. 3, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Ablassen der überschüssigen Hydrolyseflüssigkeit ca. 5-10 Minuten durchgedämpft wird, um die Säurekonzentration im Kuchen zu vergleichmäßigen, bevor das Aufheizen auf die Reaktionstemperatur beginnt.

BAD ORIGINAL

19-

25.2.81

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß für die Vorhydrolyse eine Temperatur von 150-160°C einschließlich Aufheizzeit ca. 20 Minuten aufrechterhalten wird und für die Celloligninhydrolyse eine Temperatur von ca. 200°C einschließlich Aufheizzeit ca. 20 Minuten aufrechterhalten wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß für den Betrieb eines 100 cbm-Perkolators für die Vorhydrolyse ein erster Auswaschschub von 20-30 cbm und zwei weitere Auswaschschübe von je 40 cbm angewandt werden, wobei der erste Auswaschschub aus dem zweiten Auswaschabstoß, der zweite Auswaschschub aus dem dritten Auswaschabstoß gebildet wird und der dritte Waschschub aus Wasser besteht.
7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß für den Betrieb eines 100 cbm-Perkolators für die Celloligninhydrolyse ein erster Waschschub von 40 cbm und zwei weitere Auswaschschübe von je 40 cbm angewandt werden, wobei der erste Auswaschschub aus dem zweiten Auswaschabstoß und der zweite Auswaschschub aus dem dritten Auswaschabstoß gebildet wird, dessen Waschschub aus Wasser besteht.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß die überschüssigen Flüssigkeitsanteile der Waschabstöße 2 und 3, soweit sie nicht für die Bildung der vorhergehenden Schübe benötigt werden, der Ausbeutelösung, bestehend aus Waschabstoß 1, zugefügt werden.
9. Verfahren zur Vorhydrolyse von einjährigen Pflanzen, wie Stroh, Bagasse, Bambus etc., dadurch gekennzeichnet, daß das auf Faserlängen von 6-20 mm zerkleinerte Material in einen Perkolator gefüllt und nach Imprägnierung mit verdünnter Schwefelsäure durch Druckrohitzung auf 140-170°C, vorzugsweise 150-160°C, vorhydrolysiert wird, worauf ein am unteren Ende des unteren Konus angeordnetes Entleerungsgorgan unter Druck geöffnet und das Material in einen Zyklon ausgestoßen, der am oberen Zyklonende austretende Entspannungsdampf durch eine Kondensations-einrichtung kondensiert wird und das im unteren Teil des Zyklons gesammelte Material durch ein Rührwerk mit Waschflüssigkeit vermischt austritt, um anschließend in einer Schubzentrifuge mit vorgeschaltetem Rührwerksbottich in Zuckerlösung und festen Rückstand (Cellolignin) getrennt zu werden.

02.03.2013 107950

- 48 -

000000

10. Verfahren zur Celluligninhydrolyse von bereits vorhydrolysierten einjährigen Pflanzen, wie Stroh, Knappe, Alnus etc., dadurch gekennzeichnet, daß der vorhydrolysierte Rohstoff erneut in einen Perkolator gefüllt und nach Imprägnierung mit verdünnter Schwefelsäure durch Druckerhitzung auf 180-250°C, vorzugsweise etwa 200°C hydrolysiert wird, worauf das Material in analoger Weise wie gemäß Anspruch 1 entleert und mittels Schubzentrifuge mit vorgeschaltetem Rührwerksbottich in flache Schalen und festem Rückstand (Ligninrückstand) getrennt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Celluligninhydrolyse bei 180-250°C und Auswaschen des dabei gebildeten Zuckers nach Entleerung des Perkolators mit Hilfe einer Schubzentrifuge bei ca. 100°C in analoger Weise eine erneute Hydrolyse des restlichen Cellulosematerials im Perkolator bei Temperaturen von 200-250°C, vorzugsweise 220°C, und Auswaschung des dabei gebildeten Zuckers in analoger Weise erfolgt.
12. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß der in der Schubzentrifuge abgetrennte Rückstand mit neuer Waschflüssigkeit, d.h. Wasser, vermischt und Rührwerksbottich der Schubzentrifuge zugeführt und erneut in Rückstand und Waschflüssigkeit getrennt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 9 und 12 oder 10 und 12 oder 11 + 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuckerlösung aus dem ersten Schubzentrifugendurchlauf als Ausbentelösung der Weiterverarbeitung zugeführt wird, während die Zuckerlösung aus dem zweiten Durchlauf mit Wasser als erste Waschflüssigkeit im folgenden verwendet wird.
14. Verfahren nach Anspruch 9, 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Säurekonzentration der Imprägnierlösung so eingestellt wird, daß sie nach Imprägnierung und Auslösung der Perkolatorfüllung einen Wert von 0,2-0,4, vorzugsweise 0,25 bis 0,3 erreicht.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9-14, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der zweiten Waschung aus der Schubzentrifuge anfallende Waschflüssigkeit, so weit sie nicht für den ersten Waschsieb verwendet wird, der Ausbentelösung aus dem ersten Waschsieb zugeführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Celloligninhydrolyse bei 180-250°C und Auswaschung des dabei gebildeten Zuckers nach Entleerung des Perkolators mit Hilfe einer Schubzentrifuge bei ca. 100°C in analoger Weise eine erneute Hydrolyse des restlichen Cellulosematerials im Perkolator bei Temperaturen von 200-250°C, vorzugsweise 220°C, und Auswaschung des dabei gebildeten Zuckers in analoger Weise erfolgt.

12. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß der in der Schubzentrifuge abgegrenzte Niederschlag mit einer Waschflüssigkeit, d.h. Wasser, versetzt und in einem Behälter der Schubzentrifuge zugeführt und erneut in Rückstand und Waschflüssigkeit getrennt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 9 und 12 oder 10 und 12 oder 11 + 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuckerlösung aus dem ersten Schubzentrifugendurchlauf als Ausbeutelung der Weiterverarbeitung zugeführt wird, während die Zuckerlösung aus dem zweiten Durchlauf mit Wasser als erste Maschflurigkeit in 10 Ton verwendet wird.

14. Verfahren nach Anspruch 5, 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Süßkonzentration der Isopropylglykollösung so eingestellt wird, daß sie nach Isopropylierung und Aufholung der Schmelztemperatur einen Wert von 0,2-0,4, vorzugsweise 0,25-0,30, erreicht.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 3-14, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der zweiten Beschleunigung der Schmelze zentrifuge anfallende Gaschmelzleistung, so weit wie nicht für den ersten Maschenschub verwendet wird, für Ausbenteile an dem ersten Maschenstoß zurückgeführt wird.

5
02.03.81 3107950

Dipl.-Ing. R. Eickemeyer i/Fm. D-8000 München 80, Tel. 11981
PERCOLYSIS VERFAHRENSTECHNIK GbR | Türwanger Str. 10 D-8000/40890

Patentanmeldung der Firma PERCOLYSIS Verfahrenstechnik GmbH

Erfinder: Dipl.-Ing. R. Eickemeyer, D-8000 München 80
Türwanger Str. 10

Titel:

Verfahren und Vorrichtung zur Verzuckerung von Cellulosematerialien, wie Holz und Holzabfällen, sowie einjährigen Pflanzen, wie Stroh etc. durch Hydrolyse mit verdünnten Säuren und erhöhten Temperaturen und Drucken, sowie Auswaschung des jeweils gebildeten Zuckers unter wesentlich milderen Temperatur- und Druckbedingungen zur Gewinnung von Zuckerlösungen, die der Vergärung zu Alkohol als Treibstoff zugeführt werden, ggf. unter Gewinnung von Nebenprodukten.

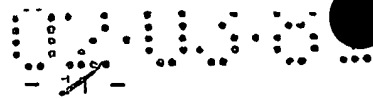
Beschreibung:

Durch die deutschen Patente 1567335 und 1567350 ist es bekannt, Cellulosematerial durch Hydrolyse mit verdünnten Säuren unter erhöhten Temperaturen und Drucken in Druckgefäßen, sog. Perkolatoren, zu verzuckern.

Bei diesen bekannten Verfahren erfolgt während der Druckerhitzung des mit verdünnten Säuren durchtränkten Cellulosematerials die Auswaschung des gebildeten Zuckers jeweils in kurzen Abständen, um den Zucker baldmöglichst vor seiner Zersetzung unter den Hydrolysebedingungen außerhalb des Reaktionsgefäßes bei Temperaturen von 100°C und darunter in Sicherheit zu bringen.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Zuckerbildung durch hydrolytische Spaltung der Celluloseketten wesentlich rascher verläuft, als es möglich ist, den gebildeten Zucker auszuwaschen, um ihn in Sicherheit zu bringen. Die Zersetzung des Zuckers erfolgt dabei mit einer Geschwindigkeit, die etwa in der gleichen Größenordnung liegt, wie die der Zuckerbildung. Das Ausbauteilproblem ist also durch die relative Schwierigkeit der Zuckerwaschung aus dem sauren Cellulosekuchen belastet.

Es ist auch schon versucht worden, die Zuckerwaschung während der Auswaschung dadurch herabzusetzen, daß man die Waschwäsche anwandte, die den gesamten Perkolator mit Einhalt

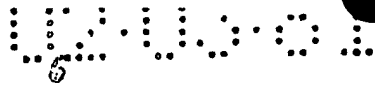


3107950

25.2.81

16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-15, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausbeutelösungen aus der Vor- und Celluligninhydrolyse vereinigt neutralisiert und gereinigt auf Gärtemperatur entspannt und der Alkoholgärung zugeführt werden, zunächst zur Vergärung der Hexosen mittels *saccharomyces cerevisiae* in einer kontinuierlichen Gärapparatur unter Rückführung der von der vergorenen Maische abgetrennten Hefesuspension in den Gärautomat, Abdestillation des Alkohols in einer ersten kontinuierlichen Maischekolonne, Rückführung der pentosenhaltigen Schlempe hieraus in eine kontinuierliche Gärapparatur zur Vergärung der Pentosen mittels *fusarium oxysporum* unter Rückführung der von der vergorenen Maische abgetrennten Pilze (*fusarium oxysporum*) in den Gärautomat, Abdestillation des gewonnenen Alkohols in einer zweiten kontinuierlichen Maischekolonne, wobei die von Pentosen befreite Schlempe als Betriebswasser zurückgeführt und der vor-konzentrierte Alkoholdampf aus den beiden Maischekolonnen in einer Rektifizierkolonne zu 96 Vol %igem Alkohol aufkonzentriert wird.
17. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1,2,3, 9, 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Entleerungsleitung von 700-800 mm ϕ aus dem Perkolator tangential in einen Zyklon führt, wobei der Zyklon einen Durchmesser von 3-4 m und einschließlich unterem Konus eine Gesamthöhe von 9-10 m besitzt, die obere Austrittsleitung aus dem Zyklon mit 1200-1800 mm ϕ über einen Krümmer tangential in den oberen Teil eines Kondensationsgefäßes von etwa gleichem Durchmesser wie der Zyklon führt und über dieses Kondensationsgefäß ein Wasserspeicher etc. gleichen Durchmessers mit unterem Auslaßventil und Verteilr sieveboden über dem Kondensationsgefäß angeordnet ist, wobei eine Vorrichtung zur gleichzeitigen Öffnung des Wasser-speicher-Auslaßventils und des Perkolator-entleerungsventils vorgesehen ist.

DAB ORIGINAL



3107950

- 2 -

25.2.81

in diesen abkühlen und dadurch die Zersetzungsgeschwindigkeit herabsetzen. Es mußte dann aber vor dem nächsten Auswaschschub wieder aufbeheizt werden, um die Hydrolyse wieder zu beschleunigen.

Es wurde nun gefunden, daß es wesentlich ist, den Hydrolyseprozeß in Perkolatoren von 100 ccm Inhalt mit einer Füllung von z.B. 20 g Kieferntuschholz (Trockensubstanz (TS)) nach gleichmäßiger Durchtränkung des zu Lackspänen zerkleinerten Materials mit einer Säureschub von ca. 50 ccm durch das untere Filter und Ablauf des Überschusses zunächst so weit durch Aufheizen auf relativ hohe Temperaturen zwischen 140 und 170°C zu betreiben, daß ein überwiegender Teil der Hemicellulose bereits abgebaut ist, bevor man den Auswaschprozeß einleitet. Dabei werden dann möglichst große Flüssigkeitsmengen von z.B. 20-30, vorzugsweise 35 ccm zur Erzielung einer Abkühlung um 15-20°C beim ersten Schub angewandt, so daß die Zersetzung des Zuckers im Perkolator entscheidend (mindestens auf ein Drittel) verzögert wird.

Ein Wiedeeraufheizen des Perkolators erfolgt nicht und es wird durch etwa zwei weitere größere Schübe von z.B. 40 ccm mit ca. 100°C ausgewaschen, wobei sich die Perkolatortemperatur auf ca. 120 bzw. 113°C erniedrigt.

Im Interesse einer Bekämpfung der bevorstehenden Energiekrise durch Ölverknappung wird vorgeschlagen, die in großen Mengen zur Verfügung stehenden Einjahrespflanzen, wie Stroh, Bagasse, Bambus etc. in sog. Perkolatoren einer Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure zu unterziehen und die dadurch erzielten Zuckerlösungen einer Gärung zur Gewinnung von Alkohol zuzuführen, der anschließend abdestilliert und ggf. absolutiert wird.

Hierzu bedarf es besonderer Arbeitsmethoden, um diese einjährigen Pflanzen, die die Eigenschaft haben, sich im Perkolator relativ leicht zusammenzusetzen, so daß sie nicht mehr oder nur noch zu langsam perkolierbar sind, trotzdem unter Vermeidung zu starker Zuckerzersetzung mit ausreichender Ausbeute in vergärbare Zuckerlösungen umzuwandeln.

Es wird deshalb folgende neue Arbeitsmethode für die Verzuckerung einjähriger Pflanzen vorgeschlagen:

BAD ORIGINAL

-34-

7
00001

3107950

Zunächst wird z.B. Stroh gehäckselt und in einen Perkolator gefüllt, der in an sich bekannter Weise (DRP 1567330 und 1567335) gebaut sein kann und ca. 100 cbm Inhalt besitzt.

An seinem unteren Teil besitzt der Perkolator einen Konus, in den ein Filter, zweckmäßig unterteilt, eingebaut ist.

Der Filter besteht aus gelochten Blechen oder Siebsteinen, die mit Löchern in einem bestimmten Abstand (DRP 1567335) versehen sind.

Am unteren Konusenende befindet sich ein automatisch unter Druck zu öffnendes Entleerungsventil (Entleerungsklappe oder z.B. Kugelventil), durch das die Perkolatorfüllung in einen Zyklon entleert werden kann. Der Zyklon ist an seinem Oberteil durch eine relativ weite Abdampfleitung mit einer Kondensationsvorrichtung verbunden.

Diese Kondensationsvorrichtung besteht aus einem mit Wasser gefüllten oberen Behälter und einem darunter angeordneten leeren Behälter, zwischen denen ein Ventil und darunter ein Verteiler-Siebboden angeordnet ist.

Sobald nun das Perkolatorentleerungsventil geöffnet und der Perkolator unter Druck (z.B. entsprechend 160°C) entleert wird, wird im Zyklon Entspannungsdruck erzeugt, der durch seine obere Abdampfleitung in den Raum unterhalb des Siebbodens gelangt und dort von dem durch das gleichzeitig geöffnete Ventil aus dem oberen Behälter strömenden Wasser kondensiert wird. Das durch die Dampfkondensation auf 90-100°C erhitze Wasser wird im unteren Behälter gespeichert und dient für die nächste chargenweise Druckerhitzung im Perkolator als Imprägnierungsflüssigkeit, der noch eine entsprechende Menge Schwefelsäure zur Erzielung der benötigten Säurekonzentration der nächsten Aufschlußlösung in einem geeigneten Bottich zugemischt wird.

Im Konus des Zyklons sammelt sich der entleerte Perkolatorinhalt. Im oberen Teil des Konus sind am Umfang verteilt sechs Stutzen zum Einlassen von Waschflüssigkeit vorgesehen, die das Gut in einen Rührwerksbottich ausschwenkt, wobei eine über dem unteren Auslaß angeordnete Rührwerksschnecke für Mischung von Waschflüssigkeit mit dem aus dem Perkolator entleerten Material sorgt.

END ORIGINAL

Eine Schubzentrifuge (Bauart Escher Wyss) trennt die Mischung in Zuckerlösung, die auf der einen Seite austritt, und Festmaterial, das auf der anderen Seite der Schubzentrifuge anfällt.

Das Festmaterial wird in einem Rührwerksbottich erneut mit Waschflüssigkeit, in diesem Falle Wasser, verrührt und das Gemisch wieder in die nachgeschaltete Schubzentrifuge eingebracht. Die Mischung wird wieder in Zuckerlösung und Festmaterial getrennt.

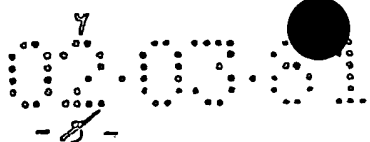
Die Zuckerlösung vom ersten Durchgang durch die Schubzentrifuge dient als Ausbeutelösung der Vorhydrolyse und wird der Weiterverarbeitung durch Gärung und Destillation zugeführt.

Die Zuckerlösung des zweiten Durchgangs dient als Waschflüssigkeit bei der nächsten Vorhydrolyse-Perkolatorentleerung im Zylinder.

Das nach dem zweiten Durchgang durch die Schubzentrifuge abgeschiedene Festmaterial wird erneut in den Perkolator gefüllt, um dort der Celloligninhydrolyse durch Druckerhitzung mit 0,25%iger Schwefelsäure auf ca. 200°C zugeführt zu werden.

Nachdem dann die Hemicellulose des aus Holzspänen bestehenden Ausgangsmaterials weitgehend abgebaut und ihre Abbauprodukte ausgewaschen sind, wird nach erneuter Durchtränkung des Materials mit Säure und Ablauf des Überschusses auf besonders hohe Temperaturen zwischen 180 und 250°C, vorzugsweise 200°C aufgeheizt, um die schwerer angreifbare Cellulose überwiegend abzubauen. Die Auswaschung wird dann anschließend durch einen großen Flüssigkeitsschub von ca. 40 cbm mit ca. 100°C eingeleitet, wobei die Temperatur auf 140-150°C fällt, und durch zwei weitere Schübe je etwa gleicher Größe von 100°C ausgewaschen, wobei die Perkolatortemperatur auf etwa 120°C und weiter auf etwa 100°C fällt.

Die Auswaschung der Abbauprodukte sowohl der Hemicellulose bei der Vorhydrolyse, als auch der Cellulose bei der Celloligninhydrolyse kann dabei im Gegenstrom, d.h. mit einem ersten Schub, der aus dem Abstoß des zweiten Schubes gebildet ist, einem zweiten Schub aus dem Abstoß des dritten Schubes und einem dritten Wasserschub erfolgen.



3107950

25.6.61

Zur Herabsetzung der Korrosion der Apparatur ist es dabei vorteilhaft, daß man bei einer möglichst niedrigen Säurekonzentration arbeitet - und zwar zweckmäßig mit 0,2-0,5%iger, vorzugsweise 0,25%iger Schwefelsäure.

Die gleichmäßige Durchtränkung des Cellulosematerials mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt durch Einlassen eines Flüssigkeitsschubes von ca. 100°C durch den unteren Filterteil, unteren Perkolatorkonus mit einer Säurekonzentration von etwa über 0,25% H_2SO_4 , damit nach vollständiger Füllung des Perkolators mit verdünnter Säure und Ablauf des Überschusses durch den unteren Filterteil unter Berücksichtigung der vorher bereits im Material enthaltenen Feuchtigkeit und des Dampf-Kondensats sich eine etwa gleichmäßige Säurekonzentration von 0,25% H_2SO_4 einstellt, insbesondere nach Aufheizen des Inhalt mittels Dampf von unten durch den Filter.

Im Anschluß an das Einlassen des Schubes von unten und Ablauf des Überschusses erfolgt von unten Durchdämpfen ca. 5-10 Minuten um die Säurekonzentration bei ca. 100°C zu vergleichmäßigen.

Im Anschluß an die Vorhydrolyse und die Auswaschung des Vorhydrolysats, bei der der Säuregehalt der Perkolatorfüllung weitgehend verdünnt worden ist, muß wiederum eine gleichmäßig Durchtränkung des Cellulosematerials mit verdünnter Schwefelsäure erfolgen. Hierzu wird durch den unteren Filterteil, am unteren Perkolatorkonus erneut ein Flüssigkeitsschub von ca. 20 cbm mit ca. 100°C und einer Säurekonzentration von 0,4-0,5% H_2SO_4 bis zur Überschichtung des Materials eingelassen um wiederum eine Säurekonzentration von 0,25% H_2SO_4 zu herzustellen, nachdem der Überschub etwa gleicher Größe durch den unteren Filterteil wieder abgelaufen ist.

Im Anschluß daran wird von unten durchgedämpft (ca. 5-10 Minuten), um die Säurekonzentration zu vergleichmäßigen.

Hierauf erfolgt das Aufheizen von unten durch den Perkolatorfilter auf eine Temperatur von 180-200°C, vorzugsweise 190°C, die einschließlich Aufheizzeit (ca. 10 Minuten) ca. 10 Minuten aufrechterhalten wird.

Anschließend erfolgt das Auswaschen mittels eines Flüssigkeitsschubes von ca. 40 cbm, der aus dem Abtaster des zweiten Wasch-

000000

3107950

25.2.61

schubes gebildet wird, wobei die Temperatur auf 140-150°C gesenkt wird.

Der erste Abstoß wird als Ausbeute der Celluligninhydrolyse der Weiterverarbeitung zugeführt.

Anschließend erfolgt der zweite Waschschieb von ca. 40 ccm, der aus dem Abstoß des dritten Wasserschubes der vorhergehenden Perkolations gebildet wird.

Die Perkolatortemperatur geht beim Eintritt des zweiten Waschschiebes auf ca. 120°C zurück, während sie beim Eintritt des dritten Waschschiebes auf ca. 108°C fällt.

Bei dieser Arbeitsweise ergibt sich z.B. aus Eukalyptusholz eine Ausbeute von 45 % red. Zucker, wobei 20% Pentosen und 25% Hexosen sind.

Der Ligninrückstand beträgt dabei etwa 35% der Holztrockensubstanz (HTS).

Diese Arbeitsweise hat den Vorteil, daß der Ligninrückstand des Prozesses ausreicht, den gesamten Dampf- und Kraftverbrauch des Prozesses einschließlich Alkoholierung und Destillation zu decken.

Bei der Verarbeitung von einjährigen Pflanzen, wie Stroh, wird nach Füllung des Perkolators mit vorhydrolysiertem Material 0,5%ige Schwefelsäure von ca. 100°C durch das Filter von unten in den Perkolator eingefüllt, bis das Material überschichtet ist. Der Überschuß wird dann durch das Filter abgelassen und für die nächste Imprägnierung in einem Eottich aufbewahrt.

Im Anschluß daran wird von unten durchgedämpft (ca. 5-10 Minuten) um die Säurekonzentration zu vergleichmäßigen.

Der Perkolator wird nun mit Dampf von unten durch das Filter auf 200°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur ca. 20 Minuten (einschließlich Aufheizzeit mit ca. 10 Minuten) gehalten.

Hierauf wird der Perkolator in den Zyklon entleert, wobei der aus der Celluligninhydrolyse anfallende Dampf analog dem Vorhergehenden bei der Entleerung des Vorhydrolyseats im Kondensationsbehälter des Zyklons kondensiert wird.

Anschließend erfolgt in analoger Weise wie beim Vorhydrolyseats die Ausbeute in der Schubzentrifuge in zwei Stufen. Der

000001
-7-

3107951

Ligninrückstand wird dann dem Kesselhaus als Brennstoff zugeführt, um die für die Gesamtfabrikation benötigte Dampferzeugung durchzuführen. Die Anlage arbeitet energieautark.

Es kann jedoch u.U. zweckmäßig sein, eine zweite Cellulosehydrolyse im Perkolator bei Temperaturen von 180-200°C, vorzugsweise 220°C, durchzuführen und die Ausbeute an aus Cellulose gebildeten Zuckern in analoger Weise vorzunehmen, um die Ausbeute noch etwas zu erhöhen.

Dies wird insbesondere an solchen Standorten von Interesse sein, wo billiges Brennmaterial zur Dampferzeugung zur Verfügung steht, da in diesem Falle der Ligninrückstand nicht mehr ganz zur Dampferzeugung des erforderlichen Dampfbedarfs ausreicht.

Die Ausbeutelosungen aus Vor- und Cellulosehydrolyse werden vereinigt neutralisiert, auf Gärtemperatur entspannt und der Alkoholgärung und Destillation zugeführt.

In der Alkoholgärung mit Hefe (*Saccharomyces cerevisiae*) werden die Hexosen zu Alkohol vergoren, während die Pentosen erst in der Mischkolonne der Destillation als Kohlenhydrate aufgefällt und separat mittels *Fusarium oxysporum* zu Alkohol vergoren werden.

Die Pentosenmische wird dann in einer zweiten Mischkolonne der Destillationsanlage abgetrieben und der vorkonzentrierte Alkohol dann gemeinsam mit dem aus der Hexosenmischkolonne abgetriebenen vorkonzentrierten Alkohol rektifiziert zu 96 Vol %igen Alkohol.

Dieser 96 Vol %ige Alkohol ist für den Betrieb von Motoren, die vom Volkswagenwerk in Sao Paulo entwickelt wurden, ohne weiteres verwendungsfähig.

Es ist jedoch anschließend dann noch eine Abtrottlung vorgesehen, um zu 99,8%igem Alkohol für die Herstellung von Benzinreibstoff zu gelangen.

BAD ORIGINAL

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)